

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-014882

(43)Date of publication of application : 19.01.1989

---

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/58

---

(21)Application number : 62-168856

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 08.07.1987

(72)Inventor : TAKAHASHI YUZURU  
KAWAI YOSHIO

---

### (54) SECONDARY BATTERY

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a secondary battery having good overdischarge performance and long life by using a composite prepared by previously absorbing lithium in a molding of carbon fibers having a specific lattice spacing as a negative electrode, using activated carbon as a positive electrode, and using an organic electrolyte obtained by dissolving a lithium salt in an organic solvent.

CONSTITUTION: A composite prepared by previously absorbing lithium in a molding made of carbon fibers or carbon powder having a lattice spacing (d002) in X-ray diffraction of 3.38~3.56 $\text{\AA}$ ; is used as a negative electrode. A molding of activated carbon is used as a positive electrode. A solution prepared by dissolving a lithium salt in an organic solvent is used as an organic electrolyte. The positive electrode capable of charge-discharge and a separator impregnated with organic electrolyte are used to form a secondary battery. A secondary battery having good reversible charge-discharge performance, good overdischarge performance, high reliability, and long life can be obtained.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-14882

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 10/40  
4/58識別記号 庁内整理番号  
Z-8424-5H  
7239-5H

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 2次電池

⑰ 特 願 昭62-168856

⑱ 出 願 昭62(1987)7月8日

⑲ 発 明 者 高 橋 譲 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

⑳ 発 明 者 河 合 義 生 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

㉑ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

## 2次電池

## 2. 特許請求の範囲

充放電可能なリチウム系負極、充放電可能な正極および有機電解液を含浸させたセパレータを有する2次電池において、負極がX線回折における格子面間隔( $d_{002}$ )が3.38~3.56Åの炭素繊維の成型体もしくは炭素粉末の成型体に予めリチウムを吸蔵させた複合体であり、正極が活性炭の成型体であり、有機電解液がリチウム塩を有機溶媒に溶解させた溶液であることを特徴とする2次電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、非水電解質2次電池に関するものであり、特に充放電サイクル耐久性および信頼性のそれぞれに優れた2次電池に関するものである。

## 〔従来の技術、発明が解決しようとする問題点〕

従来、電気エネルギーを蓄える電気化学素子と

してはニッケル-カドミウム電池、鉛蓄電池などの2次電池、あるいはコンデンサーや電気二重層を利用したキャパシタなどがある。

最近、エレクトロニクス機器の発達にともなって、これらのエレクトロニクス機器に使用される各種部品の軽薄短小化が急速に進みつつある。また、このようなエレクトロニクス機器用の主電源以外にバックアップ用電源の市場が拡大されており、この種の信頼性の高い小型電源の多様化が望まれている。

一方、負極活物質として金属リチウムを用いた電池は高エネルギー密度、軽量小型、そして長期保存性などの利点を有し、すでに多くの1次電池が実用化されている。しかしながら、この負極活物質を2次電池として使用した場合に、この2次電池は、1次電池には無い新しい問題点を有する。すなわち、金属リチウムを負極とした2次電池は充放電サイクル寿命が短く、また、充放電に際し、この充放電効率が低いことである。これは負極に析出する金属リチウムがデンドライト状(樹枝状)

であることによるリチウム負極の劣化に起因することにある。また、正極においても、十分な充放電サイクル耐久性のある活物質が確認されていないのが現状である。

前記のような欠点を解消するために、正極として活性炭、負極としてBi, Pb, SnおよびCdのような重金属を組合わせた可融合合金にリチウムを吸蔵させたリチウム合金を用いたリチウム2次電池が開発されている(たとえば、特開昭60-187280)が、これには、重金属を使用しているためリチウム金属の優れた特徴である高エネルギー密度が犠牲になっていると同時に廃棄などにもなる公害が懸念される。さらに、この合金化された負極を備えた2次電池の電池電圧は、リチウム金属を負極とした2次電池に比べて低く、さらに充放電電流密度については実用上、満足しえるほど高くはない。

さらに、負極としてリチウムを使用することの欠点を解消するために、黒鉛あるいは黒鉛化炭素繊維を負極とした2次電池の提案がある(たとえば、特開昭60-182670)。しかしながら、本発明者

らの実験によれば、この負極は黒鉛化度が高すぎるため、繰り返し使用にともなって黒鉛結晶の破壊が進み、実用にたえうる程に十分な耐久性が得られないことがわかった。

さらに、活性炭を正極とした2次電池には負極にかかわる前記の問題点の他に活性炭自身にかかわる問題点がある。すなわち、過放電になった場合には充電不能となることである。

#### 【問題を解決するための手段、作用】

本発明者らは、従来のリチウムおよびリチウム合金を活物質とした2次電池における前記の諸欠点を解決し、高エネルギー密度で充放電サイクル特性、過放電特性および信頼性に優れ、しかも寿命が長い2次電池を開発するために種々研究を重ねた結果、負極として炭素繊維の成型体あるいは炭素粉末の成型体(以下、両者を一括して炭素成型体と記すこともある)にリチウムを吸蔵させた複合体、正極として活性炭粉末あるいは活性炭繊維などの活性炭を用いた2次電池が優れた特性を有することを、見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は充放電可能なリチウム系負極、充放電可能な正極および有機電解液を含浸させたセパレータを有する2次電池において、負極がX線回折における格子面間隔( $d_{002}$ )が3.38~3.56Åの炭素繊維の成型体もしくは炭素粉末の成型体に予めリチウムを吸蔵させた複合体であり、正極が活性炭の成型体であり、有機電解液がリチウム塩を有機溶媒に溶解させた溶液であることを特徴とする2次電池である。

本発明での炭素成型体に使用される炭素繊維あるいは炭素粉末はその格子面間隔( $d_{002}$ )が3.38~3.56Å、好ましくは3.40~3.50Åのものである。

3.56Åをこえる格子面間隔( $d_{002}$ )を有する炭素繊維あるいは炭素粉末の成型体を使用すると、電池電圧が低すぎ、また、放電開始と同時に放電電圧が急激に低下する。また一方、3.38Å未満の格子面間隔( $d_{002}$ )を有する炭素繊維または炭素粉末の成型体を使用したときには、たとえば3.56Åをこえる格子面間隔( $d_{002}$ )を有する炭素繊維または炭素粉末の成型体を使用したときと同様に電池電

圧が低すぎる以外に、リチウムの吸蔵時に成型体が著しく膨潤し、ついにはもとの形状を維持できなくなり、どちらの成型体も負極としては実用し得ない。

本発明において、格子面間隔( $d_{002}$ )は、X線としてCuK $\alpha$ を用い、標準物質として高純度シリコンを使用する方法によって測定された値である。なお、この方法は、たとえば、「炭素繊維」(大谷杉郎著、近代編集社 昭和61年3月発行)733~742頁に記載されている。

なお、原料として使用された炭素繊維および炭素粉末のそれぞれの格子面間隔( $d_{002}$ )は、炭素成型体にそのまま取りこまれているので、炭素成型体を粉砕した粉末の格子面間隔( $d_{002}$ )を測定して、原料として使用された炭素繊維および炭素粉末のそれぞれの格子面間隔( $d_{002}$ )を知ることができる。

炭素繊維成型体を構成する炭素繊維は、その原料、製法に何ら制限はないが、実用的な原料の代表例として、ピッチ、ポリアクリロニトリルおよびレーヨン等があげられる。炭素繊維の繊維径に

は特に制限はないが、実用上、 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 50\mu\text{m}$ のものが使用される。

本発明で使用される炭素粉末は、たとえば、前記の格子面間隔( $d_{002}$ )を有する炭素繊維、炭素ブロックまたは人造黒鉛などを粉碎、分級して得られる。炭素粉末の平均粒子径は一般に $0.1\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim 20\mu\text{m}$ である。

本発明において、平均粒子径は、ストークスの沈降式による液相沈降法によって、光透過法で測定して得られた粒度分布から、累積分布が50%に相当する粒子径として求められた値である。これには、たとえば、「臨場製作所(株)製、遠心式自動粒度分布測定装置」が好適に使用される。

本発明で使用される炭素繊維成型体は炭素繊維を、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレンなどのようなバインダーを使用し、または使用しないで、実用上、たとえば、板、網、織布、不織布および抄紙などの形態に成型したものであるが必ずしもこれらに限定されるものではない。市販品の代表例として、

呉羽化学(株)製のクレカペーパーならびに、日本カーボン(株)製の炭素繊維成型体などがある。また、炭素粉末成型体は、通常はバインダーたとえば、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレンなどを使用し、一般的には板状あるいはシート状に成型されたものである。成型にバインダーを使用する場合には、バインダーの量は炭素繊維成型体の50wt%以下、好ましくは2~30wt%、特に好ましくは5~20wt%とされる。

炭素成型体の厚さは所望される電池容量および電池の形状などにより一概に特定されないが、実用上、通常は $0.05\sim 50\text{mm}$ 、好ましくは $0.1\sim 20\text{mm}$ 程度とされる。また、炭素成型体は一枚でもよいが数枚重ねて使用することもできる。これらの炭素成型体は所望の負極の形状たとえば、円、楕円および正方形などとなして使用されるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

本発明における負極は、前記の炭素成型体に予めリチウムを吸蔵させた複合体(以下、単に複合

体と記すこともある)である。前記の炭素成型体そのものを負極とした場合には、エネルギー密度が低く、充放電サイクル寿命が短い等の難点を有する。

炭素成型体にリチウムを吸蔵させる方法には特に制限はないが、通常は電気化学的方法または物理的方法があげられる。すなわち、たとえば電気化学的方法としてはリチウムを吸蔵させるべき炭素成型体および金属リチウムをおのおの電極とし、リチウム塩たとえば $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ および $\text{LiSbF}_6$ などを有機溶媒たとえばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アセトニトリル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホランおよびN,N-ジメチルホルムアミドなどに溶解して得られた有機電解液中で両電極間に外部端子を通じて直流電流を流す方法、あるいは両電極間を導体で短絡させる方法などがあげられる。

両電極間に外部端子を通じて直流電流を流す方

法としては、たとえば、外部直流電源のプラス端子を金属リチウムの外部端子に、一方のマイナス端子を炭素成型体に接続する方法がある。

物理的方法としては、たとえば、炭素成型体を2枚の金属リチウム板で挟持し、または1枚の金属リチウム板と接触させて重ねた積層体を前記のようなリチウム化合物の有機溶媒溶液中に浸漬するなどにより、金属リチウムと炭素成型体とを接触させる方法があげられる。

前記のリチウムの吸蔵は水分が少なく、しかも、酸素が少ないほど好ましいが、特に好ましくは水分が実質的に存在しない雰囲気中で、しかも、最も好ましくは、さらに酸素が実質的に存在しない雰囲気中で行なわれる。

炭素成型体に吸蔵させるリチウムの量は炭素成型体の特性によって一概に特定しえないが、実用上、炭素成型体1gあたり5~120mg、好ましくは10~100mg程度とされる。

本発明の2次電池に使用される負極の放電容量は所望する電池の大きさによって、一概に特定で

きないが、通常は、電池電圧3.0v～1.0v間における正極の放電容量に対して0.2～1.5倍、好ましくは0.8～1.2倍程度とされる。

負極の放電容量が正極の放電容量の1.5倍をこえると過放電になった場合、再充電不能となる。一方、負極の放電容量が正極の放電容量の0.2倍未満では、十分な電池容量が得られず実用性に乏しい。

本発明における正極は、活性炭の成型体であればよく、活性炭には特に制限はないが、代表例としてはヤシガラ活性炭などの活性炭粉末、あるいはセルローズ繊維、ポリアクリロニトリル繊維あるいはフェノール樹脂繊維などの繊維を焼成賦活して得られる活性炭繊維などがある。

使用される活性炭粉末あるいは活性炭繊維の比表面積は800～3000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは1000～2500 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度のものである。これら比表面積は、BET法によりもとめられる。

これらの正極は一般に膜状の、もしくは板状の成型体あるいは繊維布もしくは不織布の形態で用い

れる。活性炭粉末あるいは活性炭繊維を粉砕した粉末から成型体を得る方法としては、たとえば、これらの粉末状の正極材にバインダーを加え、金型内で加圧する方法、ロールで圧延する方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

バインダーとしては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレンなどの粉末が挙げられる。バインダーの量は正極材の50wt%以下、好ましくは2～30wt%、特に好ましくは5～20wt%とされる。

2次電池の有機電解液に使用されるリチウム塩には特に制限はないが、代表例としては、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$  および  $\text{LiSbF}_6$  などを挙げるができる。これらの中で $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ が好ましい。これらのリチウム塩は、通常、単独で使用されるが、二種類以上混合して使用することもできる。

これらのリチウム塩を溶媒に溶解した液が2次電池の有機電解液として使用されるが、この溶媒

は、リチウム塩を溶解しうる有機溶媒であればよいが、非プロトン性で、かつ、高誘電率の有機溶媒が好ましく、ニトリル、カーボネート、エーテル、ニトロ化合物、アミド、含硫黄化合物、塩素化炭化水素、ケトンおよびエステル等を用いることができる。これらの代表例として、アセトニトリル、プロピオニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランおよびγ-ブチロラクトン等をあげることができる。これらの有機溶媒は、一種類、または二種類以上の混合溶媒として用いてもよい。

溶液中のリチウム塩の濃度は通常0.1～2.0 mol/l、好ましくは、0.5～1.5mol/l 程度とされる。

セパレータとしては、合成樹脂繊維製の不織布および織布、ガラス繊維製の不織布および織布ならびに天然繊維製の不織布および織布が使用される。この合成樹脂としては、たとえばポリエチレ

ン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレン等がある。セパレータの厚さは一概に特定しえないが、必要量の有機電解液を含有保持することができ、かつ、正極と負極との短絡を防ぐに必要な厚さであればよく、実用上、通常は0.05～10mm、好ましくは0.1～2mm 程度とされる。

また、これらの正極およびセパレータの形状はそれぞれ負極の形状に適合するような形状とされる。

従来の電池と同様に集電体を使用することができ、かつ、好ましい。集電体は従来の電池で使用されている集電体を使用しうる。すなわち、有機電解液ならびに正極および負極のそれぞれに対し、電気化学的に不活性な導体が用いられる。たとえば、ニッケル、チタン、ステンレス鋼などの金属を板、箔および網の形態で使用することができる。正極集電体と負極集電体とは互いに異なる材質でもよく、また同じ材質でもよい。またその厚さは0.001～10mm 程度、好ましくは0.01～5mm とされる。

## 〔実施例〕

以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

格子面間隔( $d_{002}$ )が $3.44\text{\AA}$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維成型体(繊維径 $8\mu\text{m}$ 、重量 $25.0\text{mg}$ 、直径 $14\text{mm}$ 、厚さ $0.4\text{mm}$ )と金属リチウム円板(直径 $13\text{mm}$ 、厚さ $1.5\text{mm}$ )とを、ガラス繊維製不織布を介在させて、互いに対向させて配置し、ステンレス板で両面から挟持して圧着した。これに、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶液(1:1容量比)に濃度が $1.0\text{mol/l}$ になるようにりんふっ化リチウムを溶解した溶液を含浸させた。つづいて、外部直流電源[北斗電工(株)製、電池充放電装置、HJ-201B](以下の実施例、比較例でも同様)のプラス端子を金属リチウム側のステンレス板に、マイナス端子を炭素繊維成型体側のステンレス板に各々接続し、電流密度 $0.32\text{mA/cm}^2$ の定電流で $6.0\text{hrs}$ 通電し、 $0.77\text{mg}$

のリチウムを吸蔵させた複合体を得た。

このようにして得られた複合体を負極とし、セルロース系活性炭繊維の織布[比表面積 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 、直径 $14\text{mm}$ 、厚さ $0.2\text{mm}$ 、重量 $8.2\text{mg}$ ]を4枚重ねて正極とし、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶液(1:1容量比)に濃度が $1.0\text{mol/l}$ になるようにりんふっ化リチウムを溶解した溶液を含浸させたポリプロピレン製不織布(厚さ $0.1\text{mm}$ )をセパレータとして2次電池を作製した。

なお、この2次電池の正極容量に対する負極容量は $120\%$ であった。

つづいて、この2次電池を $0.00\text{V}$ まで $1\text{mA}$ の定電流放電を行なったところ、 $2.4\text{mAh}$ の容量が得られた。さらに下限電圧 $2.00\text{V}$ 、上限電圧を $3.00\text{V}$ とし、 $1\text{mA}$ の定電流での充放電サイクル試験を行なったところ、2サイクル目の放電容量は $1.2\text{mAh}$ 、 $6,000$ サイクル目および $11,000$ サイクル目の放電容量は、ともに $1.0\text{mAh}$ 、エネルギー効率は、ともに $96.3\%$ と可逆性良好な充放電特性を示した。

また、この2次電池は $120\text{hrs}$ 短絡後も問題なく充電できた。

## 実施例 2

実施例1と同様にして作製した2次電池を下限電圧 $2.00\text{V}$ 、上限電圧を $3.00\text{V}$ とし、 $5\text{mA}$ の定電流充放電を行なったところ、2サイクル目の放電容量は $0.7\text{mAh}$ であった。ひきつづき長期にわたる充放電サイクル試験を行なったところ $2,000$ サイクル目の放電容量は $0.6\text{mAh}$ 、 $9,000$ サイクル目の放電容量は $0.45\text{mAh}$ 、およびエネルギー効率はそれぞれ $90.2\%$ と可逆性良好な充放電特性を示した。

## 実施例 3

ガラス繊維製不織布を使用せずに、実施例1と同じ炭素繊維成型体の2枚を積層体とし、これを2枚の金属リチウム円板(直径 $18\text{mm}$ 、厚さ $1.5\text{mm}$ )で両面から挟持し圧着した。これをプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶液(1:1容量比)に濃度が $1.0\text{mol/l}$ になるように過塩素酸リチウムを溶解した溶液の中に浸漬し、 $18\text{hrs}$ 放電し $1.1\text{mg}$ のリチウムを吸蔵させた複合体を

得た。

このようにして得られた複合体を負極とし、セルロースを原料とした活性炭繊維[比表面積 $1,600\text{m}^2/\text{g}$ ]の粉末 $80$ 重量部と、バインダーとしてのポリテトラフルオロエチレン $20$ 重量部とを混練したのち、加圧成形で重量 $300\text{mg}$ 、直径 $15\text{mm}$ 、厚さ $1.5\text{mm}$ の成型体を正極とし、リチウム塩として過塩素酸リチウムを用いた他は、実施例1と同様にして2次電池を作製した。

なお、この2次電池の正極容量に対する負極容量は $90\%$ であった。

つづいて、この2次電池を $0.00\text{V}$ まで $1\text{mA}$ の定電流放電を行なったところ、 $8.0\text{mAh}$ の容量が得られた。

さらに下限電圧 $2.00\text{V}$ 、上限電圧を $3.00\text{V}$ とし、 $1\text{mA}$ の定電流での充放電サイクル試験を行なったところ、2サイクル目の放電容量は $3.4\text{mAh}$ であった。また、 $1,800$ サイクル目および $3,500$ サイクル目の放電容量は、ともに $3.3\text{mAh}$ 、エネルギー効率は、ともに $95.3\%$ と可逆性良好な充放電特性を示

した。

また、この2次電池は600hrs短絡後も問題なく充電できた。

#### 実施例4

格子面間隔( $d_{002}$ )が3.42Åのビッチ系炭素繊維[呉羽化学(株)製、E-715、重量22.0mg、直径14mm、厚さ0.4mm]を2枚重ねて積層体とし、リチウム塩としてりんふっ化リチウムを用いた他は、実施例3と同様に操作して1.3mgのリチウムを吸蔵させた複合体を得た。

このようにして得られた複合体を負極とし、セルロースを原料とした活性炭繊維[比表面積1,600  $\text{m}^2/\text{g}$ ]の粉末80重量部と、バインダーとしてのポリテトラフルオロエチレン20重量部とを混練したのち、加圧成形で重量200mg、直径15mm、厚さ1.5mmの成型体を正極とし、リチウム塩として過塩素酸リチウムを用いた他は、実施例1と同様にして2次電池を作製した。

なお、この2次電池の正極容量に対する負極容量は100%であった。

た。

得られた炭素粉末成型体と金属リチウム円板(直径18mm、厚さ1.5mm)とを、ガラス繊維製不織布を介在させて、互に対向させて配置し、ステンレス板で両面から挟持して圧着した。これにプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶液(1:1容量比)に濃度が1.0mol/lになるようにりんふっ化リチウムを溶解した溶液を含浸させ、2枚のステンレス板を金属クリップで挟み、炭素粉末成型体と金属リチウム円板とをステンレス板を通じて48hrs外部短絡させ、1.2mgに相当するリチウムを吸蔵させた複合体を得た。

このようにして得られた複合体を負極とし、ポリアクリロニトリルを原料とした活性炭繊維の不織布[比表面積1,300  $\text{m}^2/\text{g}$ 、直径14mm、厚さ0.2mm、重量8.2mg]の4枚重ねて正極とし、実施例1と同様にして2次電池を作製した。

なお、この2次電池の正極容量に対する負極容量は105%であった。

つづいて、この2次電池を0.00vまで1mAの定電

流放電を行なったところ、5.2mAhの容量が得られた。

さらに下限電圧2.00v、上限電圧を3.00vとし、1mAの定電流での充放電サイクル試験を行なったところ、2サイクル目の放電容量は2.5mAhであった。また、900サイクル目および1,800サイクル目の放電容量は、ともに2.3mAh、エネルギー効率はともに98.5%と可逆性良好な充放電特性を示した。

また、この2次電池は200hrs短絡後も問題なく充電できた。

#### 実施例5

格子面間隔( $d_{002}$ )が3.41Åの炭素ブロック[日本カーボン(株)製、SEG-RB]を粉砕し炭素粉末とした。この炭素粉末の平均粒子径を自動粒度分布測定器[堀場製作所(株)製、CAPA-500]で測定したところ3.5  $\mu\text{m}$ であった。この炭素粉末90重量部とポリテトラフルオロエチレン粉末10重量部とを混練したのち、加圧成形で重量50mg、直径15mm、厚さ0.18mmの炭素粉末成型体を得

た。放電を行なったところ、4.4mAhの容量が得られた。

さらに、下限電圧2.00v、上限電圧を3.00vとし、1mAの定電流での充放電サイクル試験を行なったところ、2サイクル目の放電容量は2.2mAhおよび1,800サイクル目の放電容量は、ともに2.3mAh、エネルギー効率は、ともに97.1%と可逆性良好な充放電特性を示した。

また、この2次電池は110hrs短絡後も問題なく充電できた。

#### 比較例1

格子面間隔( $d_{002}$ )が3.36Åの炭素ブロック[日本カーボン(株)製、EG-38]を粉砕して得られた平均粒子径5.4  $\mu\text{m}$ の炭素粉末を使用した他は、実施例4と同様にして重量50mg、直径15mm、厚さ0.17mmの炭素粉末成型体を得た。

得られた炭素粉末成型体を実施例4と同様にしてリチウムの吸蔵を試みたが膨潤が大きく、また形が崩れて負極として実用しえないものであった。

#### 比較例2



格子面間隔( $d_{002}$ )が3.65Åの活性炭繊維成型体〔東洋紡績(株)製、商品名 KFフェルト、KF-1600、直径14mm、厚さ3.0mm、重量28.4mg〕用いたほかは実施例1と同様に操作して、0.77mgのリチウムを吸蔵させた複合体を得た。

このようにして得られた複合体を負極として実施例1と同様にして2次電池を作製した。ひきつづき、定電流放電を試みたがほとんど放電容量が得られなかった。また、この2次電池は再充電不能であった。

〔発明の効果〕

本発明は、特定の格子面間隔を有する炭素繊維の成型体または炭素粉末の成型体に予めリチウムを吸蔵させて得られる複合体を負極とし、活性炭を使用した正極を有する2次電池であり、可逆性良好な充放電サイクル特性、過放電特性を有し、ならびに信頼性にすぐれ、しかも寿命の長い2次電池である。